



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①0 **DE 198 53 173 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 17/00**

②1 Aktenzeichen: 198 53 173.7  
②2 Anmeldetag: 19. 11. 1998  
④3 Offenlegungstag: 25. 5. 2000

DE 198 53 173 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Blasey, Gerhard, Dr., 40599 Düsseldorf, DE; Kruse,  
Hans-Friedrich, 41352 Korschenbroich, DE;  
Lietzmann, Andreas, 40231 Düsseldorf, DE; Rähse,  
Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Semrau,  
Markus, Dr., 24644 Timmaspe, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper

⑤7 Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, wie Waschmitteltabletten, Geschirrspültabletten, Fleckensalzttabletten oder Wasserenthärtungstabletten, genügen durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate hinsichtlich ihrer Zerfallsgeschwindigkeit den Erfordernissen für den Gebrauch in Haushaltswaschmaschinen. Die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate enthalten 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm sowie 1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Lösevermittler mit einer Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C und sind herkömmlichen Desintegrationshilfsmitteln auf Cellulosebasis hinsichtlich ihrer physikalischen und waschtechnischen Eigenschaften überlegen.

DE 198 53 173 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Desintegrationshilfsmittel für kompakte Formkörper, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung sogenannte Sprengmittelgranulate für den Einsatz in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern wie beispielsweise Waschmitteltabletten, Geschirrspül-  
 5 mitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegen-  
 10 über pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d. h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhält-  
 15 nismäßig hohe Preßdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wässrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Spreng-  
 20 mittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginat und dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156 gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smekite genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bi-  
 25 carbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallshilfsmittel aufgeführt.

In den beiden letztgenannten Dokumenten des Standes der Technik werden zwar keine expliziten Angaben darüber gemacht, welche genaue Teilchengrößenverteilung die einsetzbaren Sprengmittel aufweisen sollen; Angaben bezüglich der Mikrokristallinität der Cellulose und der Feinteiligkeit der Schichtsilikate weisen den Fachmann aber vor allem im Zusammenhang mit der aus der Herstellung von Arzneimitteltabletten bekannten Literatur darauf hin, daß herkömmliche Sprengmittel in feinteiliger Form eingesetzt werden sollen.

Gemäß der EP-A-0 711 827 führt der Einsatz von Partikeln, welche zum überwiegenden Teil aus Citrat bestehen, das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist, in zweiter Linie auch zu einem beschleunigten Zerfall der Tabletten. Es wird vermutet, daß durch die Auflösung des Citrats die Ionenstärke während einer Übergangszeit lokal erhöht wird, wodurch die Gelierung von Tensiden zurückgedrängt und als Folge davon der Zerfall der Tablette nicht behindert wird. Citrat stellt somit gemäß dieser Patentanmeldung kein klassisches Sprengmittel dar, sondern dient als Antigeliernmittel.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Cellulose-Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teil-  
 40 chengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm.

Während die vorstehend genannten Schriften Desintegrationshilfsmittel offenbaren, die zum weitaus überwiegenden Teil aus Cellulose bzw. ihren Derivaten bestehen, offenbart die ältere deutsche Patentanmeldung DE 197 23 028.8 (Henkel) Hilfsmittelgranulate für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche 10 bis 95 Gew.-% Cellulose mit Teilchen-  
 45 größen unter 100 µm sowie 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Die Herstellung der hier offenbarten Sprengmittel erfolgt durch Kompaktierung.

Die genannten Lösungsvorschläge führen bei der Tablettenherstellung von Arzneimitteln zum gewünschten Erfolg. Im Wasch- und Reinigungsmittelbereich tragen sie zwar zu einer Verbesserung der Zerfalleigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei; jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen Fällen nicht ausreichend. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Anteil an klebrigen organischen Substanzen in den Tabletten, beispielsweise an anioni-  
 55 schen und/oder nichtionischen Tensiden, steigt. Zusätzlich kann der Einsatz der Zerfallshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern zu spezifischen Problemen führen, die Arzneimitteln völlig unbekannt sind.

Ein besonderes Problem resultiert aus der Verwendung von Cellulose als Desintegrationshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern. Bei einer zu großen Primärteilchengröße der Cellulose ergibt sich das Problem der Rückstands-  
 60 bildung auf den behandelten Textilien. Insbesondere bei dunklen Textilien sind die Ablagerungen der vergleichsweise großen Cellulose-Primärpartikel, die in der Waschlote nach dem Zerfall des Formkörpers aus dem Sprengmittelkompaktat freigesetzt werden, nach dem Trocknen deutlich zu erkennen. Zur Vermeidung der Rückstandsbildung auf Textilien empfiehlt sich der Einsatz einer feinteiligeren Cellulose, der diese Problematik nicht innewohnt. Aber auch feinteilige Cellulosen lassen sich nur bis zu einer bestimmten Menge zumischen, da sonst Rückstände auf den Textilien zu erkennen sind.

Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper bereitzustellen, das einerseits die Rückstandsproblematik nicht aufweist, sich aber andererseits in Granulat-  
 65 form in die zu verpressenden Gemische einarbeiten läßt, ohne dabei seine wirksame Form zu verlieren. Gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Sprengmitteln sollte die Wirksamkeit bei konstanter Cellulose-Menge noch weiter

verbessert werden, um eine Dosierung der das Hilfsmittelgranulat enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittelformkörper über die Einspülkanimer von Haushaltswaschmaschinen zu ermöglichen. Ebenso bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung solcher Sprengmittelgranulate für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu entwickeln.

Es wurde nun gefunden, daß die Rückstandsprobleme eines auf Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm basierten Sprengmittelgranulats dadurch umgangen werden können, daß die Cellulose mit Stoffen zusammen granuliert wird, die eine Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, das durch einen Gehalt von

- a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
- b) 1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Lösevernittler mit einer Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C

gekennzeichnet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Hilfsmittelgranulaten alle diejenigen Hilfs- und insbesondere Sprengmittel verstanden, die per se in feinteiliger Pulverform vorliegen und durch einen Sprühtrocknungs-, Granulierungs-, Agglomerierungs-, Kompaktierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsprozeß in eine grobkörnigere Form überführt wurden.

Die Begriffe "Teilchengröße" und "Primärteilchengröße" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Synonyme verwendet, wenn sie zur Beschreibung der Cellulose in Pulverform dienen. Die durch Granulierung der Cellulosepulver erhaltenen Granulate haben selbstverständlich Teilchengrößen, die größer sind als die Primärteilchengröße des eingesetzten Cellulosepulvers. Der Begriff "Teilchengröße" bzw. "Primärteilchengröße" bedeutet dabei, daß die entsprechenden Pulver ein Sieb der angegebenen Maschenweite vollständig passieren und weniger als 1 Gew.-% Rückstand, bezogen auf das gesiebte Pulver, auf dem Sieb zurücklassen.

Die Hilfsmittelgranulate der vorliegenden Erfindung weisen dabei eine Reihe von Vorteilen auf, die sie gegenüber herkömmlichen Sprengmitteln hervorheben. So sind Rückstandsprobleme auf Wäsche, die mit Waschmittelformkörpern gewaschen wurde, welche das erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat enthielten, nicht zu beobachten.

Die Cellulose, die als Komponente a) in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten enthalten ist, weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Erfindungswesentlich ist eine Teilchengröße der Cellulose vor der Granulation von weniger als 100 µm, wobei Primärteilchengrößen unter 70 µm oder unterhalb von 50 µm bevorzugt sind. Als Komponente a) verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Komponente a) eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente a). Besonders bevorzugt wird als Komponente a) reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Hilfsmittelgranulate als Komponente a) 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-% und insbesondere 40 bis 85 Gew.-% Cellulose mit einer Teilchengröße unter 70 µm, vorzugsweise unter 50 µm.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen haben sich insbesondere zwei Arten von Material als vorteilhafte Komponente a) oder als Bestandteil derselben herausgestellt, nämlich TMP (thermo mechanical pulp) und CTMP (chemo thermo mechanical pulp). Die genannten Stoffe sind Arten von sogenanntem Holzstoff. Beim TMP-Verfahren werden Holzschnitzel bei ca. 130°C in Druckrefinern zu TMP zerkleinert. Bei der Verwendung von Chemikalien in der Holzschnitzelvordampfung ergibt sich CTMP. Nähere Angaben hierzu sind beispielsweise "Römpps Chemie Lexikon", 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995, Seite 3207, Stichwort "Papier" zu entnehmen.

Bei den Holzstoffen TMP und CTMP hat zwar eine gewisse Auslaugung des Materials stattgefunden, doch sind die Lignine, Harze und sonstigen Holzbegleitstoffe nicht vollständig entfernt, insbesondere nicht so vollständig wie bei der Celluloseherstellung. Es handelt sich also bei diesen Holzstoffen um cellulosehaltige Materialien, die noch einen Rest des Holzcharakters haben können. Die vorgenannten beiden Materialien haben sich als Komponente a) in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten als besonders wirksam erwiesen.

Die erfindungsgemäß in den Hilfsmittelgranulaten enthaltenen feinteiligen Lösungsvermittler weisen Löslichkeiten oberhalb von 200 Gramm Lösungsvermittler in einem Liter deionisierten Wasser von 20°C auf. Als feinteilige Lösungsvermittler eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine ganze Reihe von Verbindungen, die sowohl aus der Gruppe der kovalenten Verbindungen als auch aus der Gruppe der Salze stammen können. Wie bereits erwähnt, ist es bevorzugt, wenn die feinteiligen Lösungsvermittler noch höhere Löslichkeiten aufweisen, so daß Hilfsmittelgranulate bevorzugt sind, bei denen der bzw. die Lösevernittler eine Löslichkeit von mehr als 250 g pro Liter Wasser bei 20°C, vorzugsweise von mehr als 300 g pro Liter Wasser bei 20°C und insbesondere von mehr als 350 g pro Liter Wasser bei 20°C aufweisen. Einen Überblick über die Löslichkeiten von im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeigneten Lösungsvermittlern gibt die nachfolgende Aufstellung. Die in dieser Tabelle angegebenen Löslichkeitswerte beziehen sich - sofern nicht andere Temperaturen explizit genannte werden - auf die Löslichkeit bei 20°C.

	Natriumcarbonat-Monohydrat	210 g/l
5	Natriumcarbonat-Decahydrat	210 g/l
	Lactose-Monohydrat (25 °C)	216 g/l
	di-Natriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat	218 g/l
10	Kaliumdihydrogenphosphat	222 g/l
	Kaliumhydrogencarbonat	224 g/l
15	Natriumdithionit	224 g/l
	Fumarsäure-Dinatriumsalz (25 °C)	228 g/l
20	Calciumlävulinat	250 g/l

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Glycin (25 °C)	250 g/l	
Kaliummonopersulfat	256 g/l	
tri-Natriumphosphat-Dodecahydrat	258 g/l	5
Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat	269 g/l	
Magnesiumsulfat	269 g/l	10
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat (12 °C)	270 g/l	
di-Natriumtartrat-Dihydrat	290 g/l	15
Calciumacetat-Hydrat	300 g/l	
Kaliumhexacyanoferrat(III)	315 g/l	20
Kaliumnitrat	320 g/l	
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	330 g/l	
L(+)-Ascorbinsäure	333 g/l	25
Kaliumchlorid	340 g/l	
Lithiumsulfat-Monohydrat	340 g/l	30
Zinksulfat-Monohydrat	350 g/l	
di-Kaliumoxalat-Monohydrat	360 g/l	
Natriumchlorid	360 g/l	35
L-(-)-Äpfelsäure	363 g/l	
Natriumbromat	364 g/l	40
Ammoniumchlorid	370 g/l	
Ammoniumdihydrogenphosphat	370 g/l	
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	400 g/l	45
Natriumazid (17 °C)	417 g/l	
L-Lysinmonohydrochlorid	420 g/l	50
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	420 g/l	
Zinkacetat-Dihydrat	430 g/l	55
Kaliumhydrogensulfat	490 g/l	
Natriumacetat	490 g/l	
Natriumsulfit (40 °C)	495 g/l	60
Magnesiumperchlorat-Hydrat (25 °C)	500 g/l	65

	Lithiumnitrat	522 g/l
5	$\beta$ -Alanin (25 °C)	545 g/l
	L(-)-Sorbitose (17 °C)	550 g/l
	Natriumperoxodisulfat	556 g/l
10	Natriumthiocyanat	570 g/l
	Ammoniumperoxodisulfat	582 g/l
15	Gluconsäure Natriumsalz (25 °C)	590 g/l
	Ammoniumbromid	598 g/l
	Aluminiumsulfat-18-Hydrat	600 g/l
20	Aluminiumsulfat-Hydrat (16-18 H <sub>2</sub> O)	600 g/l
	Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat	630 g/l
25	Kaliumbromid	650 g/l
	Natriumhydrogensulfat-Monohydrat	670 g/l
30	D(+)-Galactose (25 °C)	680 g/l
	Natriumthiosulfat-Pentahydrat	680 g/l
	di-Ammoniumhydrogenphosphat	690 g/l
35	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	710 g/l
	Calciumchlorid	740 g/l
40	tri-Lithiumcitrat-Tetrahydrat (25 °C)	745 g/l
	Ammoniumsulfat	760 g/l
	Mangan(II)-sulfat-Monohydrat	762 g/l
45	Maleinsäure (25 °C)	788 g/l
	Ammoniumcarbamat	790 g/l
50	Natriumbromid	790 g/l
	D(+)-Glucose-Monohydrat (25 °C)	820 g/l
	Lithiumchlorid	820 g/l
55	Natriumformiat	820 g/l
	Saccharin Natriumsalz-Hydrat	830 g/l
60	Natriumnitrat	880 g/l
	tri-Kaliumphosphat-Heptahydrat	900 g/l

65

Natriumsulfat-Decahydrat	900 g/l
Eisen(III)-chlorid	920 g/l
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	920 g/l
tri-Natriumcitrat-5,5-Hydrat (25 °C)	920 g/l
Zinksulfat-Heptahydrat	960 g/l
Ammoniumcarbonat	1000 g/l
Calciumchlorid-Dihydrat	1000 g/l
Natriumchlorat	1000 g/l
Natriumpolyphosphat	1000 g/l
Natriumsalicylat	1000 g/l
Resorchin	1000 g/l
Harnstoff	1080 g/l
Natriumhydroxid	1090 g/l
Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat	1103 g/l
Kaliumhydroxid	1120 g/l
Ammoniumnitrat	1183 g/l
Natriumacetat-Trihydrat	1190 g/l
Ammoniumeisen(III)-citrat	1200 g/l
Mangan(II)-chlorid-Dihydrat	1200 g/l
Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat (25 °C)	1240 g/l
Kaliumiodid	1270 g/l
Malonsäure	1390 g/l
Mangan(II)-chlorid	1400 g/l
DL-Äpfelsäure (26 °C)	1440 g/l
Ammoniumacetat	1480 g/l
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (10 °C)	1600 g/l
di-Kaliumhydrogenphosphat	1600 g/l
Citronensäure-Monohydrat	1630 g/l
Ammoniumthiocyanat (19 °C)	1650 g/l
tri-Kaliumcitrat-Monohydrat (25 °C)	1670 g/l

	Magnesiumchlorid-Hexahydrat	1670 g/l
5	Ammoniumiodid	1700 g/l
	Cäsiumsulfat	1790 g/l
	Natriumiodid	1790 g/l
10	Cäsiumchlorid	1800 g/l
	Zinknitrat-Hexahydrat	1800 g/l
15	Zinknitrat-Tetrahydrat	1800 g/l
	Ammoniumamidosulfonat	1950 g/l
	Saccharose (15 °C)	1970 g/l
20	Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat	1980 g/l
	di-Kalimtartrat-Hemihydrat	2000 g/l
25	Natriumperchlorat-Monohydrat (15 °C)	2090 g/l
	Kaliumthiocyanat	2170 g/l
30	D(+)-Mannose (17 °C)	2480 g/l
	Melibiose-Monohydrat (25 °C)	2500 g/l
	Kaliumacetat	2530 g/l
35	Cäsiumcarbonat	2615 g/l
	Zinkchlorid	3680 g/l
40	D(-)-Fructose	3750 g/l
	Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat	3800 g/l
	Zinkiodid	4500 g/l
45	Calciumchlorid-Hexahydrat	5360 g/l

Bevorzugte Hilfsmittelgranulate enthalten die Lösevermittler in Mengen zwischen 5 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, feinteilige Lösungsvermittler einzusetzen, die nicht aus den Gruppen der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere stammen.

Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Komponente b) kein üblicher Inhaltsstoff von Wasch- und Reinigungsmitteln ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte feinteilige Lösungsvermittler sind die folgenden Substanzen:



# DE 198 53 173 A 1

Lactose-Monohydrat (25 °C)	216 g/l
Natriumdithionit	224 g/l
Fumarsäure-Dinatriumsalz (25 °C)	228 g/l
Calciumlävulinat	250 g/l
Glycin (25 °C)	250 g/l
Kaliummonopersulfat	256 g/l
Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat	269 g/l
Magnesiumsulfat	269 g/l
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat (12 °C)	270 g/l
di-Natriumtartrat-Dihydrat	290 g/l
Calciumacetat-Hydrat	300 g/l
Kaliumhexacyanoferrat(III)	315 g/l
Kaliumnitrat	320 g/l
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	330 g/l
L(+)-Ascorbinsäure	333 g/l
Kaliumchlorid	340 g/l
Lithiumsulfat-Monohydrat	340 g/l
Zinksulfat-Monohydrat	350 g/l
di-Kaliumoxalat-Monohydrat	360 g/l
Natriumchlorid	360 g/l
L(-)-Äpfelsäure	363 g/l
Natriumbromat	364 g/l
Ammoniumchlorid	370 g/l
Ammoniumdihydrogenphosphat	370 g/l
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	400 g/l
Natriumazid (17 °C)	417 g/l

	L-Lysinmonohydrochlorid	420 g/l
5	Magnesiumnitrat-Hexahydrat	420 g/l
	Zinkacetat-Dihydrat	430 g/l
	Kaliumhydrogensulfat	490 g/l
10	Natriumacetat	490 g/l
	Natriumsulfit (40 °C)	495 g/l
15	Magnesiumperchlorat-Hydrat (25 °C)	500 g/l
	Lithiumnitrat	522 g/l
	β-Alanin (25 °C)	545 g/l
20	L(-)-Sorbose (17 °C)	550 g/l
	Natriumperoxodisulfat	556 g/l
25	Natriumthiocyanat	570 g/l
	Ammoniumperoxodisulfat	582 g/l
	Gluconsäure Natriumsalz (25 °C)	590 g/l
30	Ammoniumbromid	598 g/l
	Aluminiumsulfat-18-Hydrat	600 g/l
35	Aluminiumsulfat-Hydrat (16-18 H <sub>2</sub> O)	600 g/l
	Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat	630 g/l
40	Kaliumbromid	650 g/l
	Natriumhydrogensulfat-Monohydrat	670 g/l
	D(+)-Galactose (25 °C)	680 g/l
45	Natriumthiosulfat-Pentahydrat	680 g/l
	di-Ammoniumhydrogenphosphat	690 g/l
50	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	710 g/l
	Calciumchlorid	740 g/l
	tri-Lithiumcitrat-Tetrahydrat (25 °C)	745 g/l
55	Ammoniumsulfat	760 g/l
	Mangan(II)-sulfat-Monohydrat	762 g/l
60	Maleinsäure (25 °C)	788 g/l
	Ammoniumcarbamat	790 g/l

65

## DE 198 53 173 A 1

Natriumbromid	790 g/l
D(+)-Glucose-Monohydrat (25 °C)	820 g/l
Lithiumchlorid	820 g/l
Natriumformiat	820 g/l
Saccharin Natriumsalz-Hydrat	830 g/l
Natriumnitrat	880 g/l
Eisen(III)-chlorid	920 g/l
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	920 g/l
Zinksulfat-Heptahydrat	960 g/l
Ammoniumcarbonat	1000 g/l
Calciumchlorid-Dihydrat	1000 g/l
Natriumchlorat	1000 g/l
Natriumsalicylat	1000 g/l
Resorcin	1000 g/l
Harnstoff	1080 g/l
Natriumhydroxid	1090 g/l
Kaliumhydroxid	1120 g/l
Ammoniumnitrat	1183 g/l
Natriumacetat-Trihydrat	1190 g/l
Ammoniumeisen(III)-citrat	1200 g/l
Mangan(II)-chlorid-Dihydrat	1200 g/l
Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat (25 °C)	1240 g/l
Kaliumiodid	1270 g/l
Malonsäure	1390 g/l
Mangan(II)-chlorid	1400 g/l
DL-Äpfelsäure (26 °C)	1440 g/l
Ammoniumacetat	1480 g/l
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (10 °C)	1600 g/l
Ammoniumthiocyanat (19 °C)	1650 g/l
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	1670 g/l

Ammoniumiodid	1700 g/l
Cäsiumsulfat	1790 g/l
Natriumiodid	1790 g/l
Cäsiumchlorid	1800 g/l
Zinknitrat-Hexahydrat	1800 g/l
Zinknitrat-Tetrahydrat	1800 g/l
Ammoniumamidosulfonat	1950 g/l
Saccharose (15 °C)	1970 g/l
Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat	1980 g/l
di-Kalimtartrat-Hemihydrat	2000 g/l
Natriumperchlorat-Monohydrat (15 °C)	2090 g/l
Kaliumthiocyanat	2170 g/l
D(+)-Mannose (17 °C)	2480 g/l
Melibiose-Monohydrat (25 °C)	2500 g/l
Kaliumacetat	2530 g/l
Cäsiumcarbonat	2615 g/l
Zinkchlorid	3680 g/l
D(-)-Fructose	3750 g/l
Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat	3800 g/l
Zinkiodid	4500 g/l
Calciumchlorid-Hexahydrat	5360 g/l

Die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate weisen vorzugsweise keine Feinanteile unterhalb 0,1 mm auf und enthalten vorzugsweise insgesamt nur 0 bis 5 Gew.-% an Partikeln mit Teilchengrößen unter 0,2 mm. Bevorzugte Granulate bestehen zu mindestens 90 Gew.-% aus Partikeln mit einer Größe von mindestens 0,3 mm und höchstens 2,0 mm.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, bei dem man

- a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
- b) 1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Lösevermittler mit einer Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C

unter kompaktierenden Bedingungen granuliert.

Hierzu werden die Komponenten a) und b) vermischt, wobei die Cellulose aufgrund der Rückstandsproblematik den genannten Teilchengrößekriterien entsprechen muß, während die Komponente b) hinsichtlich der Teilchengröße keinen Beschränkungen unterliegt. Im Interesse einer intensiven und homogenen Durchmischung der beiden Komponenten kann es aber vorteilhaft sein, vor dem Kompaktiervorgang die Komponente b) ebenfalls auf Teilchengrößebereiche unter 1 mm, insbesondere unter 500 µm und besonders bevorzugt unter 200 µm zu vernahlen.

Die Granulation unter kompaktierenden Bedingungen kann nach sämtlichen dem Fachmann geläufigen Verfahren durchgeführt werden, wobei sich die unterschiedlichsten Apparate zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen. Die Granulation unter kompaktierenden Bedingungen ist im Rahmen dieser Anmeldung mit Ausdrücken wie Granulation, Agglomeration, Kompaktierung, Extrusion und Pelletierung gleichzusetzen.

Geeignete Granulierapparate sind Pelletpressen, die in bevorzugten Ausführungsformen als Ringmatrizenpressen eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft und im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt hat sich die Walzenkompaktierung erwiesen, bei der man das trockene Vorgebisch der Komponenten a) und b) durch zwei im gegen-

läufigen Sinn rotierende Walzen zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vermahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.

In einer weiteren Ausführungsform sieht die Erfindung die Verwendung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper als Desintegrationsbeschleuniger in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere Waschmitteltabletten, vor.

Die Erfindung betrifft somit auch wasch- und reinigungsaktiver Formkörper, insbesondere Waschmitteltabletten, enthaltend 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines Hilfsmittelgranulats enthalten.

Diese Formkörper werden durch Vermischen des Hilfsmittelgranulats mit den übrigen Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels und nachfolgendes formgebendes Verpressen erhalten.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erlaubt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eingelegt werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseite miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Neben dem erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulat, das die Desintegration der wasch- und reinigungsaktiven Formkörper erleichtert und beschleunigt, können die erfindungsgemäßen Formkörper sämtliche üblichen Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Werden erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulate verwendet, die als Komponente b) bestimmte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so kann auf die weitere Zugabe dieser Stoffe bei der Herstellung des Formkörpers verzichtet werden. Es kann aber auch bevorzugt sein, solche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sowohl als Komponente b) in die Hilfsmittelgranulate als auch zusätzlich in den Formkörper einzuarbeiten. Neben den bereits oben als Bestandteil des Hilfsmittelgranulats genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Formkörper weitere Bestandteile enthalten, die nicht über das Hilfsmittelgranulat in den Formkörper eingebracht werden. Als wasch- und reinigungsaktive Substanzen, die in die Formkörper inkorporiert werden,

sind hier insbesondere Tenside und Enzyme zu nennen.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Oletinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylster der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettenischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3.234.258 oder 5.075.041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_7$ - $C_{21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_8$ - $C_{18}$ -Fettalkohole oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegrenzte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1, 2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethox-

vierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

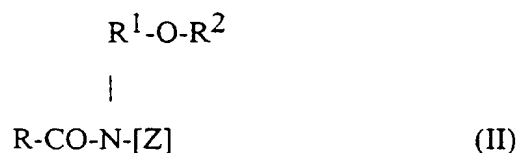
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I).



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkanolamin oder einem Alkanolanilin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II).



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hilfssubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Formkörper können als optische Autheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Autheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Autheller können verwendet werden.

Ebenso kann sich die Erfindung zunutze machen, daß auch Acidifizierungsmittel wie Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure, aber auch saure Salze anorganischer Säuren ("Hydrogensalze"), beispielsweise Bisulfate, vor allem in Kombination mit carbonathaltigen Systemen zu der Verbesserung der Zerfalleigenschaften der Formkörper beitragen kann. Im Rahmen dieser Erfindung ist dann aber vorgesehen, daß auch diese Acidifizierungsmittel in grobkörniger, insbesondere granularer Form, welche möglichst keine Staubanteile aufweisen und in der Partikelgrößenverteilung derjenigen der Hilfsmittelgranulate angepaßt sind, vorliegen. Die granularen Acidifizierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% in den Formkörpern enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper, weisen durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulats hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Durch die Kompaktierung des Desintegrationshilfsmittels mit einem Waschmittel-

Inhaltsstoff wird eine breitere Verteilung des Hilfsmittelgranulats im gesamten Formkörper erreicht. Die verbesserte Desintegration kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Wassertemperatur maximal 40°C) oder in einem Becherglas bei einer Wassertemperatur von 25°C getestet werden. Die Durchführung der entsprechenden Tests wird im Beispielteil beschrieben. Unter diesen Bedingungen zerfallen die erfindungsgemäßen Formkörper nicht nur innerhalb von 10 Minuten vollständig; die bevorzugten Ausführungsformen weisen Zerfallzeiten im Becherglastest von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten auf. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen weisen sogar Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute auf. Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute im Becherglastest reichen in der Regel aus, um die Waschmittelformkörper oder die Waschadditivformkörper über die Einspülkammer herkömmlicher Haushaltswaschmaschinen auch bei sogenannten "kritischen Maschinen", die mit wenig Wasser einspülen, in die Waschflotte einspülen zu lassen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Hilfsmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Införmbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tablettierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel "Tablettierung: Stand der Technik", SÖW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016-1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann.

### Beispiele

Ein auf TMP/CMP-basiertes handelsübliches granulares Cellulosesprengmittel (Arbocel® TF 30 HG, Firma Rettenmaier) wurde in einer Stößscheibenmühle vermahlen und in die Primärteilchen zerfasert, die eine Teilchengröße < 75 µm aufwiesen. Diese Cellulosefasern wurden im Gewichtsverhältnis 75 : 25 mit Harnstoff vermischt und auf einem Walzenkompaktor (Alexanderwerk) zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die in einem Siebgranulator auf Teilchengrößen zwischen 400 und 1200 µm gebracht wurde. Das auf diese Weise erhaltene erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat wurde in Waschmitteltabletten E eingearbeitet. Als Vergleich dienten Waschmitteltabletten V, welche ein handelsübliches Cellulosesprengmittel (Arbocel® TF 30 HG, Firma Rettenmaier) enthielten. Der Anteil an Cellulose in der Gesamt-rezeptur wurde bei den Formkörpern E bzw. V in der gleichen Menge gehalten. Auch das zum Vergleich eingesetzte Sprengmittel wurde der Vergleichbarkeit wegen auf Teilchengrößen zwischen 400 und 1200 µm abgesiebt.

Durch Granulation in einem 50-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurde ein tensidhaltiges Granulat (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) hergestellt, das als Basis für ein teilchenförmiges Vorgemisch verwendet wurde. Im Anschluß an die Granulation wurden die Granulate in einer Wirbelschichtapparatur der Firma Glatt bei einer Zulufttemperatur von 60°C über einen Zeitraum von 30 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurden Feinanteile < 0,4 mm und Grobkornanteile > 1,6 mm abgesiebt.

Dieses Vorgemisch wurde durch Abmischung des tensidhaltigen Granulats mit Bleichmittel, Bleichaktivator sowie weiteren Aufbereitungskomponenten hergestellt. Als weitere Aufbereitungskomponente wurde den erfindungsgemäßen Formkörpern E das erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat zugemischt, während die Vergleichsformkörper V das handelsübliche Cellulosesprengmittel enthielten.

Die Vorgemische wurden in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: ca. 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils drei Serien von Formkörpern erhalten wurden (E1, E1', E1'', E2, E2', E2'' bzw. V, V', V'') die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der Formkörper) zeigt Tabelle 2, die Teilchengrößenverteilung der Desintegrationshilfsmittel ist in Tabelle 3 angegeben.



# DE 198 53 173 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung des Tensidgranulats [Gew.-%]

	<b>Tensidgranulat</b>
C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	19,4
C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	4,8
C <sub>12-18</sub> -Fettalkoholsulfat	5,2
C <sub>12-16</sub> -Alkyl-1,4-glycosid	1,0
Seife	1,6
optischer Aufheller	0,3
Natriumcarbonat	17,0
Natriumsilikat	5,6
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,6
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	28,5
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2

Zusammensetzung der Vormische [Gew.-%]

	E	V
Tensidgranulat (Tabelle 1)	59,64	61,3
Natriumperborat-Monohydrat	17,8	17,8
TAED	7,3	7,3
Schauminhibitor	3,5	3,5
Polyacrylat	1,1	1,1
Enzyme	2,5	2,5
Parfüm	0,5	0,5
Wessalith® P (Zeolith A)	1,0	1,0
Hilfsmittel-Cogranulat	6,66	-
Arbocel® TF 30 HG	-	5,0

Tabelle 3

Siebzahlen der Desintegrationshilfsmittel [Gew.-%]

Siebzahlen [mm]	> 1,6	> 1,2	> 0,8	> 0,6	> 0,4	< 0,4
Hilfsmittel-Cogranulat	-	3	38	25	27	2
Arbocel® TF 30 HG	-	2	40	30	30	3

Die Härte der Tabletten wurde nach zwei Tagen Lagerung durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600 ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 3.

Tabelle 4

Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	E	V	E'	V'	E''	V''
Tablettenhärte [N]	41	39	51	51	62	61
Tablettenzerfall [sec]	9	16	17	25	38	46

Tabelle 4 zeigt, daß die Zerfallszeiten von Wasch- und Reinigungsmittelförmkörpern durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulats deutlich verringert werden.

## Patentansprüche

- Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Förmkörper, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt von
  - 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
  - 1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Lösevermittler mit einer Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C.
- Hilfsmittelgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Lösevermittler eine Löslichkeit von mehr als 250 g pro Liter Wasser bei 20°C, vorzugsweise von mehr als 300 g pro Liter Wasser bei 20°C und ins-

besondere von mehr als 350 g pro Liter Wasser bei 20°C aufweisen.

3. Hilfsmittelgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösevermittler in Mengen zwischen 5 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat, im Granulat enthalten sind.

4. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) nicht aus den Gruppen der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere stammt.

5. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) kein üblicher Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln ist.

6. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-% und insbesondere 40 bis 85 Gew.-% Cellulose mit einer Teilchengröße unter 70 µm, vorzugsweise unter 50 µm, eingesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Lösevermittler mit einer Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C

unter kompaktierenden Bedingungen granuliert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Lösevermittler mit einer Löslichkeit von mehr als 200 g pro Liter Wasser bei 20°C

durch Walzenkompaktierung zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vermahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.

9. Verwendung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, als Desintegrationsbeschleuniger in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere Waschmittel-tabletten.

10. Wasch- und reinigungsaktiver Formkörper, insbesondere Waschmitteltabletten, enthaltend 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2, 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines Hilfsmittelgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

11. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

- Leerseite -